

⑫ 特許公報(B2)

平4-37094

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 J 7/12
// C 08 J 3/26

識別記号
CEQ
庁内整理番号
7258-4F
7918-4F

⑭ 公告 平成4年(1992)6月18日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素エラストマー成形品の表面改質方法

⑯ 特 願 昭62-125030

⑰ 公 開 昭63-291930

⑱ 出 願 昭62(1987)5月23日

⑲ 昭63(1988)11月29日

⑳ 発 明 者 栗 原 正 和 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉒ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

審 査 官 田 中 久 直

1

2

㉓ 特許請求の範囲

1 含フッ素エラストマーの加硫成形品の表面にポリヒドロキシ化合物を含浸させ、再度加硫することを特徴とする含フッ素エラストマー成形品の表面改質方法。

2 含フッ素エラストマーが、フッ素含量63~71重量%、極限粘度80~500ml/g及び分子量5万以下のポリマー成分含量15重量%以下のものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は含フッ素エラストマー成形品の新規な表面改質方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、含フッ素エラストマー成形品の表面に、非粘着性及び低摩擦性を付与させるための表面改質方法に関するものである。

従来の技術

従来、フッ素ゴムは耐熱性、耐油性、耐溶剤性などのバランスに優れることから、例えば自動車、工業機械、化学プラントなどの分野において幅広く用いられている。このフッ素ゴムにおいては、特に自動車の吸排気系統、燃料系統の制御バルブなどに用いられる場合、その表面が非粘着性であることが要求される。

ところで、フッ素ゴムは化学的に安定であるため、一般的に表面改質が困難であるが、これまでに例えばフッ素ガスや第二級アミンを用いる方

法、あるいは液体アンモニア中において金属ナトリウムで処理することにより表面を非粘着性及び低摩擦性にする方法が知られている(特開昭61-247744号公報)。

5 しかしながら、前者の方法においては、形成品の表面が硬化して、ゴムとしての性質がそこなわれることが多いし、また、後者の方法においては、危険性が高い液体アンモニアと金属ナトリウムを使用する上に、-70~-35℃という超低温雰囲気

10 10 囲気で作業する必要があるために、装置及び取扱いの点で実用的でない。

一方、物理的表面処理方法として、例えばフッ素樹脂コーティング方法、高エネルギーによるエッチング方法、デポジット方法などが知られている。しかしながら、これらの方法においては、い

15 15 ずれも表面の非粘着化や低摩擦化については十分に満足しうるものではなく、その上処理コストの上昇を免れない。さらに、フッ素ゴム中の含まれる低分子量成分や低揮発成分などをトルエンのよ

20 20 うな溶媒で抽出する方法も知られているが、このような方法では、表面の非粘着化や低摩擦化は十分に達成されない。

発明が解決しようとする問題点

25 25 本発明は、このような従来のフッ素ゴムの表面処理方法が有する欠点を克服し、極めて簡単な操作により、含フッ素エラストマー加硫成形品の表面に、エラストマーとしての物性をなんらそな

うことなく、非粘着性及び低摩擦性を付与するた
の工業的な表面改質方法を提供することを目的と
してなされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者は簡単な手段で含フッ素エラストマー
表面改質を行いうる方法を開発するために鋭意研
究を重ねた結果、ポリヒドロキシ化合物を含フッ
素エラストマー加硫成形品の表面に含浸させ、再
度加硫することにより、その目的を達成しうるこ
とを見出し、この知見に基づいて本発明を完成
するに至った。

すなわち、本発明は、含フッ素エラストマーの
加硫成形品の表面に、ポリヒドロキシ化合物を含
浸させ、再度加硫することを特徴とする含フッ素
エラストマー成形品の表面改質方法を提供するも
のである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法が適用される含フッ素エラストマー
の加硫成形品は、例えばフッ化ビニリデン—六フ
ッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン—六
フッ化プロピレン—四フッ化エチレン三元共重合
体及びこれらの臭素又はヨウ素含有共重合体、あ
るいはフッ素系エーテル共重合体などのポリヒド
ロキシ加硫可能な含フッ素エラストマーから成る
加硫成形品である。

前記含フッ素エラストマーの中で、特にフッ素
含量が63~71重量%、極限粘度が80~500ml/g、
分子量5万以下のポリマー成分含量が15重量%以
下のものが好適である。

また、該加硫成形品は、前記含フッ素エラスト
マーに、例えば酸化マグネシウムなどの二価の金
属水酸化物、水酸化カルシウムなどの二価の金属
水酸化物、カーボンブラック、さらには加硫剤や
加硫促進剤などを配合して、加硫成形したもので
ある。

本発明方法においては、加硫剤としてポリヒド
ロキシ化合物が用いられる。このポリヒドロキシ
化合物としては、例えばビスフェノールA、ハイ
ドロキノン、ビスフェノールAFなどが挙げられ
るが、これらの中で特にビスフェノールAFが好
ましい。

本発明方法においては、これらのポリヒドロキシ
化合物を適当な有機溶媒に溶解して表面処理液
を調製し、この溶液を、含フッ素エラストマー加

硫成形品の表面に含浸させ、再度加硫することに
よって該表面を改質する。該有機溶媒については
特に制限はないが、含フッ素エラストマーを膨潤
させるもの、例えばアセトン、メチルエチルケ
ント、アセトン—メタノール混合系などが好適で
ある。

本発明方法においては、前記のポリヒドロキシ
化合物を含有する表面処理液に、所望に応じ非粘
着性をさらに向上させるための加硫促進剤を溶解
させてもよい。この加硫促進剤としては、例えば
オルガノ四級アンモニウムハライド、オルガノホ
スホニウムハライド、ビス〔オルガノホスフィン〕
イミニウムハライドなどが用いられる。それ
ぞれの代表的なものとしては、8—ベンジル—
1, 8—ジアザ—ビスクロ(5, 4, 0)—7—
ウンデセニウムクロリド、ベンジルトリフェニ
ルホスホニウムクロリド、ビス〔ベンジルジフェ
ニルホスフィン〕イミニウムクロリドが挙げられ
る。

このほか、加硫促進剤の効果をよりいっそう高
めるための加硫促進活性剤として、ジメチルスル
ホン、p, p'—ジクロロジフェニルスルホンのよ
うなスルホン類や、ジメチルスルホキシド、ジ
エチルスルホキシドのようなスルホキシド類を加
えることもできる。

本発明方法においては、含フッ素エラストマー
の加硫成形品の表面に、前記の表面処理液を含浸
させるには、通常浸せき法が用いられる。表面処
理液の濃度や、浸せきの温度、時間については特に
制限はないが、該表面における処理液の含浸量が
多すぎると、成形品の硬度が大幅に上昇し、ゴム
弾性が低下するので、高濃度の表面処理液に短時
間浸せきして、該処理液を膨潤含浸させ、再度加
硫することにより、表面のみの架橋密度を大きく
することが望ましい。この方法によつて、該含フ
ッ素エラストマーの加硫成形品は、硬度の上昇が
小さくてゴム弾性がそこなわれることなく、表面
に非粘着性と低摩擦性が付与される上に、引張時
のクラックの発生もなく、かつ破断伸度の低下も
抑えることができる。

また、溶媒の膨潤性の程度によつて、適正な表
面処理濃度、浸せき温度、浸せき時間は左右され
るが、通常表面処理液中の加硫剤の含有量は1~
50重量%、加硫促進剤の含有量は0.3~20重量%

の範囲で選ばれる。処理温度は0～100℃の範囲が好ましく、処理時間は2～120分間程度が好適である。

このようにして、含フッ素エラストマーの加硫成形品の表面に処理液を含浸させたのち、乾燥後、再度加硫処理を行う。この際の温度、時間については加硫が達成される限り特に制限はないが、通常は最初の加硫の場合よりも高温でかつ長時間行われる。この加硫温度としては180～270℃の範囲が好適である。

発明の効果

本発明方法によつて、含フッ素エラストマーの加硫成形品の表面に、エラストマーとしての物性をそこなうことなく、非粘着性及び低摩擦性を付与することができる。このようにして表面が改質された含フッ素エラストマーの加硫成形品は、例えば非粘着性や低摩擦性が要求される制御バルブ、オイルシール、ダイヤフラム、Oーリングなどに好適に用いられる。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によつてなんら限定されるものではない。

なお、粘着力は次の方法に従つて測定した。

すなわち、ゴムシート(35×35×2mm)を平滑な台の上に低熱性の両性テープで貼り、その上に錘り受け部及び吊り具を備えた半鋼(JIS S-45C)製の平面リングをゴムシートと接触するように置く(なお、リングのサイズは外径25mm、内径19mmであり、ゴムシートと接触する面は#1000研摩紙で研摩してある)。次いで、リングの錘り受け部にゴムシートへの全荷重が609g/cm²になるように錘りを乗せる。その全体を120℃のオーブン中に入れて20時間放置後、取り出して約4時間放冷する。23℃まで温度が下がったところで錘りをはずし、ゴムシートにリングが粘着状態で上記吊り具を利用したロードセルを含む引張試験機に取付け、50mm/minの引張り速度で引張り粘着

力を測定する。

実施例 1～5

各成分を別表に示す配合割合で用いて、6インチロールで混練したのち、熱プレスを用いて、177℃、10分間一次加硫を行い、90×160×2mmのシートを作成した。

一方、ビスフェノールAF又はこれと加硫促進剤とを含有するアセトン溶液から成る表面処理液を調整し、この液中に前記の加硫シートを該表に示す条件で浸せきしたのち、一夜風乾し、さらに120℃で30分間乾燥した。

次に、このものをオープン中において、232℃で24時間保持して二次加硫を行い、粘着力を求めた。その結果を該表に示す。

なお、ポリマーAにおける分子量5万以下のポリマー成分含量M₅は、次に示す条件に従つて分子量分布を測定して求めた。

液体クロマトグラフ: LC-3A型(島津製作所製)

カラム: KF-80M(2本)+KF-800F(プレカラム)(昭和電工製)

検出器: ERC-7510S(エルマ光学製)

インテグレーター: 700A(システムインスツルメンツ製)

展開溶媒: テトラヒドロフラン

濃度: 0.1重量%

温度: 35℃

分子量検量線用標準ポリマー: 単分散ポリスチレン各種(東洋曹達製)(M/M~1.2(max))

比較例 1、2

別表に示す配合組成を用い、かつ表面処理しないこと以外は、実施例1～5と同様な操作を行った。その結果を該表に示す。

実施例と比較例の結果から、本発明の方法による非粘着性、低摩擦性の付与は単なる硬度上昇によるものでないことが明らかであり、その効果は著しい。

		実 施 例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
配合組成 (重量部)	ポリマーA ¹⁾	100	100	100	100	—	100	—
	vitonE-60 ²⁾	—	—	—	—	100	—	100
	MTカーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30
	Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6	6
	MgO(高活性)	3	3	3	3	3	3	3
	ビスフェノールAF	2	2	2	2	2	2	2
	BDPIC ³⁾	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ジメチルサルフォン	2	2	2	2	2	2	2
最初の加硫177℃ (分)		10	10	10	10	10	10	10
表面処理条件	ビスフェノールAF (wt%)	33	10	10	10	10		
	BDPIC ³⁾ (wt%)	—	2	2	—	2		
	BTTPC ⁴⁾ (wt%)	—	—	—	2	—		
	溶媒	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン		
	浸せき温度 (℃)	20	20	20	20	20		
	浸せき時間 (分)	240	15	120	15	15		
再度加硫232℃ (時間)		24	24	24	24	24	24	24
再度加硫後のHs (JIS A)		87	82	87	81	81	77	78
粘着力 (kgf)		1.3	0.5	0	0.5	1.5	23	35

1) 組成フッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン/四フッ化エチレン=69/13/18mol%

M_s=1.5%(分子量5万以下のポリマー量の全体量に対する割合)

極限粘度数200ml/g(溶媒メチルエチルケトン、温度35℃)

2) デュボン社製フッ素ゴム

3) ビス(ベンジル・ジフェニルホスフィン)イミニウムクロライド

4) ベンジル・トリフェニルホスホニウムクロライド